

**RESULT LIST**

1 result found in the Worldwide database for:

**jp2002062545** (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

**1 IMAGE DISPLAY MEDIUM**

Inventor: YANAGISAWA MASAHIRO; UMEDA MINORU      Applicant: RICOH KK

EC: G02F1/167

IPC: **G02F1/167**; **G02F1/01**; (IPC1-7): G02F1/167

Publication info: **JP2002062545** - 2002-02-28

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**IMAGE DISPLAY MEDIUM****Publication number:** JP2002062545**Publication date:** 2002-02-28**Inventor:** YANAGISAWA MASAHIRO; UMEDA MINORU**Applicant:** RICOH KK**Classification:****- International:** G02F1/167; G02F1/01; (IPC1-7): G02F1/167**- european:** G02F1/167**Application number:** JP20010162750 20010530**Priority number(s):** JP20010162750 20010530; JP20000168181 20000605**Also published as:**

US6590696 (B2)

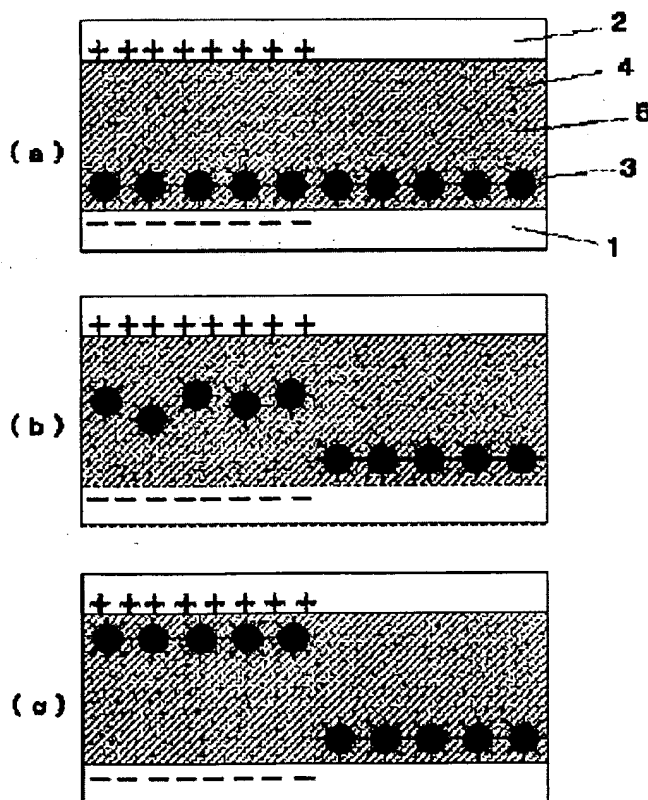


US2002027701 (A1)

Report a data error here

**Abstract of JP2002062545**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image display medium having memory property, high contrast and resolution and fast response rate in which reversible display is possible, and to provide an image display medium which shows high selectivity for materials and good long-term stability and which maintains safeness for practical use. **SOLUTION:** The medium contains a dispersion liquid comprising at least white or color particles, hydrocarbon solvent, resin soluble, with the hydrocarbon solvent and compound having nonionic polar groups between two conductive layers which are disposed with a desired gap formed between the layers and at least one of which or both have light transmitting property. The medium features either that (A) the white or color particles have acidic groups on at least surfaces and the resin soluble with the hydrocarbon solvent has at least basic groups or that (B) the white or color particles have basic groups on the surfaces and the resin soluble with the hydrocarbon solvent has at least acidic groups.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-62545

(P2002-62545A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002. 2. 28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

G 0 2 F 1/167

G 0 2 F 1/167

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-162750 (P2001-162750)

(22) 出願日 平成13年5月30日 (2001. 5. 30)

(31) 優先権主張番号 特願2000-168181 (P2000-168181)

(32) 優先日 平成12年6月5日 (2000. 6. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 柳澤 匡浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 梅田 実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100105681

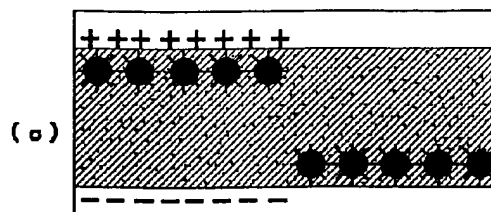
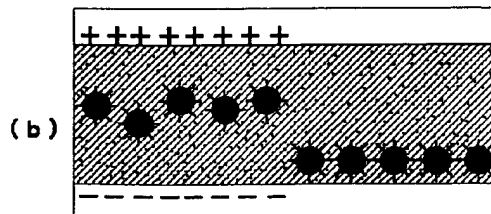
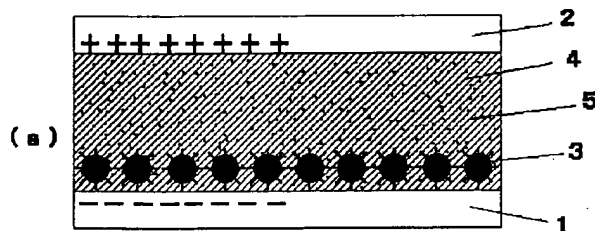
弁理士 武井 秀彦

(54) 【発明の名称】 画像表示媒体

(57) 【要約】

【課題】 可逆表示が可能で、メモリー性を有し、コントラスト、解像度が高く、応答速度の速い画像表示媒体を提供し、また、材料選択性が高く、長期安定性の良い、実使用上安全性の確保ができる画像表示媒体を提供すること。

【解決手段】 所望の間隔を設けて配備された少なくとも一方乃至両方が光透過性である二つの導電層間に、少なくとも白色ないし着色の粒子、炭化水素溶媒、該炭化水素溶媒に可溶性樹脂、非イオン性の極性基を有する化合物から成る分散液を含有し、(A) 該白色ないし着色の粒子が、少なくとも表面に酸性基を有し、且つ、前記炭化水素溶媒に可溶性樹脂が少なくとも塩基性基を有するか、又は、(B) 前記白色ないし着色の粒子が、表面に塩基性基を有し、且つ、前記炭化水素溶媒に可溶性樹脂が少なくとも酸性基を有するか、のいずれかであることを特徴とする画像表示媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所望の間隔を設けて配備された少なくとも一方乃至両方が光透過性である二つの導電層間に、少なくとも白色ないし着色の粒子、炭化水素溶媒、該炭化水素溶媒に可溶な樹脂、非イオン性の極性基を有する化合物から成る分散液を含有し、(A) 該白色ないし着色の粒子が、少なくとも表面に酸性基を有し、且つ、前記炭化水素溶媒に可溶な樹脂が少なくとも塩基性基を有するか、又は、(B) 前記白色ないし着色の粒子が、表面に塩基性基を有し、且つ、前記炭化水素溶媒に可溶な樹脂が少なくとも酸性基を有するか、のいずれかであることを特徴とする画像表示媒体。

【請求項2】 前記炭化水素溶媒に可溶な樹脂が、非イオン性の極性基を有することを特徴とする請求項1に記載の画像表示媒体。

【請求項3】 前記白色ないし着色の粒子が、表面に非イオン性の極性基を有することを特徴とする請求項1に記載の画像表示媒体。

【請求項4】 前記炭化水素溶媒が、脂肪族炭化水素であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1に記載の画像表示媒体。

【請求項5】 前記炭化水素溶媒が、芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1に記載の画像表示媒体。

【請求項6】 前記白色ないし着色の粒子の粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1に記載の画像表示媒体。

【請求項7】 前記白色ないし着色の粒子が、少なくとも着色顔料と樹脂とから成り、該着色顔料と該樹脂の重量比が、樹脂100重量部に対して着色剤0.1重量部～300重量部であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1に記載の画像表示媒体。

【請求項8】 前記分散液の含水量が、 $100\text{ppm}$ ～ $2000\text{ppm}$ であることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1に記載の画像表示媒体。

【請求項9】 請求項1乃至8の何れか1に記載の画像表示媒体を有する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電界の作用によって帯電した白色ないし着色の粒子が移動することにより可逆的に視認状態を変化させる画像表示媒体、さらにそれを使用した画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、文字や静止画、動画等のいわゆる画像の表示用端末としてCRTや液晶ディスプレイが用いられている。これらはデジタルデータを瞬時に表示し、書き換えることができるが、装置を常に持ち歩くことは困難であり、長時間の作業で眼が疲労したり、電源をオフにした際、表示できない等多くの欠点もある。一

方、文字や静止画を書類として配布、保存するときは、プリンターにて紙媒体に記録されるいわゆるハードコピーとして、広く使用されている。ハードコピーはディスプレイより文章が読みやすく、疲れにくく、また、自由な姿勢で読むことができる。さらに、軽量で自由に持ち運びが可能である特徴を有する。しかしハードコピーは、使用された後は廃棄されリサイクルされるが、そのためには多くの労力と費用を要するため、省資源という観点からは問題が残る。

【0003】 そのため、前述のディスプレイとハードコピーの両方の長所を持った書き換え可能なペーパーライクな表示媒体へのニーズは高く、これまでに高分子分散型液晶、双安定性コレステリック液晶、エレクトロクロミック素子、電気泳動素子を用いたもの等が提案され、反射型で明るい表示ができ、且つ、メモリー性のある表示媒体として注目されている。中でも電気泳動素子を用いたものは表示品質、表示動作時の消費電力の点で優れており、特開平5-173194号公報には、少なくとも一方が透明な一組の対向電極板間に電気泳動粒子を含む分散系を封入し、電極板間に印加した表示駆動用電圧の作用により電気泳動粒子を透明な電極板側に吸着、離反させ、表示動作を行なわせる電気泳動表示装置が記載されており、特許第2612472号公報には、少なくとも一方が透明質に構成された一組の対向配置した電極板間に多孔性スペーサーを介装して電気泳動粒子を分散させた分散系を不連続相に分割して封入する電気泳動表示装置が記載されている。その典型的な形態を図3に示す。

【0004】 図3中、(6)はガラス等の透明基板、(7)はその一方面に所要のパターンで形成された透明電極であって、対向配置されたこれら一組の透明電極(7)の間には着色した分散媒中に分散媒の色とは異なる色を有する複数の泳動粒子を分散させた分散液(8)を封入してある。泳動粒子は分散媒中で表面に電荷を帯びており、透明電極(7)の一方に泳動粒子の電荷と逆向きの電圧を与えた場合には泳動粒子がそちらに堆積して泳動粒子の色が観測され、泳動粒子の電荷と同じ向きの電圧を与えた場合には泳動粒子は反対側に移動するため分散媒の色が観測される。これにより表示を行なうことができる。ここで、分散液(8)を単に両電極(7)(7)間に封入する構造では、泳動粒子の凝集や付着現象によって表示ムラが発生することがあるので、両電極(7)(7)間にメッシュ状あるいは多孔質状の有孔スペーサー(9)を配置することにより、分散液(8)を不連続に分割し、表示動作の安定化を図る工夫がなされている。しかし、このような構造の場合、分散液の様な封入処理が困難である、あるいは封入時に分散液の特性が変化して再現性を得るのが困難であるといった問題点があった。

【0005】 分散粒子の安定性は 一般に静電効果或い

は立体効果(吸着層効果とも呼ばれる)が働くことにより得られることが知られている。静電効果についてはDLVO理論が確立されており、この理論では電気二重層の広がり及び界面電位(いわゆる電位)が重要な因子となつている。したがって、これらを形成するイオンの存在が必要となり、また、このようにイオンの存在が明確な水溶媒系ではいくつかの研究がなされている。

【0006】一方、立体効果についてはDLVO理論に相当するものは未だ確立されていないが、非水溶媒系(主に石油系溶媒)では、例えば次のような研究が知られている。即ちF. A. Waite, J. Oil Coll. Chem. Assoc., 54, 342 (1971)に記載の研究は、安定な非水溶媒系分散液の基本的な製造法に関するもので、この方法は前記溶媒中で溶媒に分散させる粒子(溶媒に不溶)に対し相溶性のある成分と、前記溶媒に溶解する成分を含むブロック又はグラフト共重合体を製造し用いるというものである。

【0007】この方法を利用したものとして、特公昭40-7047号公報には炭化水素溶媒中で減成ゴムの存在下、メチルメタクリレート(MMA)をラジカル重合させて安定なポリメチルメタクリレート(PMMA)分散液を得る方法が記載されている。この方法で減成ゴムがPMMA粒子に吸着されることは考えられず、PMMA粒子が分散安定化している事実から、減成ゴムにMMAがグラフト重合していると考えられる。また、このグラフト重合体は不溶解部が粒子表面に会合し、溶解部が立体効果を持ち、その結果、粒子の分散安定性を維持するものと考えられている。電気泳動表示における粒子の分散安定を目指したものとしては、立体効果を利用するものとして、米国特許第5914806号明細書に示される顔料分子と高分子分散剤を共有結合で結合するものが挙げられる。しかしこの場合、高分子鎖による立体効果に基づく分散安定性は期待できるものの、静電反発による効果は期待できないため、分散安定性は不十分である。また、特表平9-500458号公報には、酸性部位を持つ顔料とアミノ基を持つ高分子分散剤を組み合わせることにより、立体効果と静電反発の両者により分散安定を高める方法が記載されている。しかし、この場合、顔料自身が分子内に酸を持たねばならず、その選択が限定される。また、非極性溶媒中での酸塩基解離は水などの極性溶媒と異なり非常に小さいので、通常は静電効果は小さい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記従来技術に鑑みて、可逆表示が可能で、メモリー性を有し、コントラスト、解像度が高く、応答速度の速い画像表示媒体を提供することである。また、材料選択性が高く、長期安定性の良い、実使用上安全性の確保ができる画像表示媒体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の

(1)「所望の間隔を設けて配備された少なくとも一方乃至両方が光透過性である二つの導電層間に、少なくとも白色ないし着色の粒子、炭化水素溶媒、該炭化水素溶媒に可溶な樹脂、非イオン性の極性基を有する化合物から成る分散液を含有し、(A)該白色ないし着色の粒子が、少なくとも表面に酸性基を有し、且つ、前記炭化水素溶媒に可溶な樹脂が少なくとも塩基性基を有するか、又は、(B)前記白色ないし着色の粒子が、表面に塩基性基を有し、且つ、前記炭化水素溶媒に可溶な樹脂が少なくとも酸性基を有するか、のいずれかであることを特徴とする画像表示媒体」、(2)「前記炭化水素溶媒に可溶な樹脂が、非イオン性の極性基を有することを特徴とする前記第(1)項に記載の画像表示媒体」、(3)「前記白色ないし着色の粒子が、表面に非イオン性の極性基を有することを特徴とする前記第(1)項に記載の画像表示媒体」、(4)「前記炭化水素溶媒が、脂肪族炭化水素であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項の何れか1に記載の画像表示媒体」、(5)

「前記炭化水素溶媒が、芳香族炭化水素であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項の何れか1に記載の画像表示媒体」、(6)「前記白色ないし着色の粒子の粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れか1に記載の画像表示媒体」、(7)「前記白色ないし着色の粒子が、少なくとも着色顔料と樹脂とから成り、該着色顔料と該樹脂の重量比が、樹脂100重量部に対して着色剤0.1重量部～300重量部であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項の何れか1に記載の画像表示媒体」、(8)「前記分散液の含水量が、 $100\text{ppm}$ ～ $2000\text{ppm}$ であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項の何れか1に記載の画像表示媒体」により達成される。

【0010】また、上記課題は、本発明の(9)「前記第(1)項乃至第(8)項の何れか1に記載の画像表示媒体を有する画像表示装置」により達成される。

【0011】以下、本発明を図面により詳細に説明する。前記第(1)項に記載の画像表示媒体による画像表示の動作原理は、以下の通りである。図1は、本願発明の第(1)項記載の表示媒体の一例を示す断面図である。図中、(1)及び(2)は二つの導電層を示すが、一方乃至両方が光透過性であり、内部に電気泳動粒子である白色ないし着色の粒子(3)、炭化水素溶媒

(4)、該炭化水素溶媒に可溶な樹脂(5)から成る分散液を有している。また、炭化水素溶媒に可溶で白色ないし着色の粒子(3)とは異なる色の染料を溶媒に添加する。ここで、導電層(2)が透光性の場合、(2)の上方よりこの媒体を見ると、白色ないし着色の粒子(3)の色が見える。このとき該炭化水素溶媒に可溶な樹脂(5)は白色ないし着色の粒子(3)に吸着し、

その立体効果により白色ないし着色の粒子(3)の分散安定性が増し長期安定性の実現を可能とする。

【0012】一方、図2は図1の媒体を実際に駆動して画像表示する際の作動機構の一例を示す断面図である。図2(a)で、表示媒体の右半分と左半分が仕切られた導電層(1)、(2)に、外部から適当な手段で電荷を付与すると、電荷を持つ白色ないし着色の粒子(3)は、図2(b)に示すように外部電界に沿って上方に移動する。図2(c)は、白色ないし着色の粒子(3)が導電層(2)に到達した状態を示す。ここで、導電層(2)と白色ないし着色の粒子(3)は、静電気力によって付着し移動が完結する。図2(c)の状態を媒体の上方(導電層(2)の外側)から眺めると左半分は白色ないし着色の粒子(3)の色が、右半分は炭化水素溶媒(4)に添加した染料の色が望める。以上が、前記第(1)項に記載の画像表示媒体による画像表示の基本動作原理であるが、この表示様式は可逆であり、繰り返し使用ができる。

【0013】前記第(1)項乃至第(3)項に記載の画像表示媒体においては、白色ないし着色の粒子表面と粒子に吸着した樹脂との間の酸塩基解離と非イオン性の極性成分による溶媒和効果により電荷が発生し、また、吸着した樹脂による立体効果によって分散安定性の相乗効果が得られ、長期安定性と早い応答速度が両立した画像表示媒体が提供できる。

【0014】前記第(4)項に記載の画像表示媒体においては、炭化水素溶媒が、脂肪族炭化水素であることにより、実使用上安全性を確保できる画像表示媒体を提供することができる。

【0015】前記第(5)項に記載の画像表示媒体においては、炭化水素溶媒が、芳香族炭化水素であることにより、材料選択性が高い画像表示媒体を提供することができる。

【0016】前記第(6)項に記載の画像表示媒体においては、白色ないし着色の粒子の粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることにより、長期安定性が良くコントラストの高い画像表示媒体を提供できる。

【0017】前記第(7)項に記載の画像表示媒体においては、白色ないし着色の粒子が少なくとも着色顔料と樹脂とから成り、該着色顔料と該樹脂の重量比が樹脂100重量部に対して着色剤0.1重量部～300重量部であることにより、画像濃度が高く応答速度の速い画像表示を可能にする。

【0018】前記第(8)項に記載の画像表示媒体においては、分散液が100ppm～2000ppmの水分を含むことにより、酸塩基解離し、応答速度の早い表示を可能にする。

【0019】前記第(9)項に記載の画像表示装置においては、上記画像表示媒体を構成要素に持つことにより、省電力で視認性の高い表示装置を提供することがで

きる。

【0020】

【発明の実施の形態】前述のように、従来の非水溶媒、特に無極性非プロトン溶媒系分散液においては、イオン又は電荷の存在は不明確であった。これは、この種の溶媒中ではイオンと溶媒分子間で相互作用(溶媒和)が起こり難いためと考えられる。そこで本発明者らは(a)少なくとも酸性基を有する有機物質、(b)少なくとも塩基性基を有する有機物質、及び(c)前記溶媒と相溶性があり、且つ非イオン性の極性成分を有する有機物質の3成分を含む〔(a)、(b)の何れかの成分は

(c)成分との共重合体として存在してもよい〕無極性非プロトン溶媒系分散液について鋭意検討した結果、前記溶媒中では(a)及び(b)成分は、酸-塩基イオン解離を起こしていることを見出した。また、イオン-双極子相互作用、即ち溶媒和が存在することも示唆された。すなわち、本発明者らは前記溶媒中に(a)、

(b)、(c)の3成分が存在すると、(c)成分中の極性基の溶媒和を介した酸-塩基間のイオン解離により、無極性非プロトン溶媒中においても安定にイオンが存在し得ることを見出した。この事実は(a)、

(b)両成分が溶媒に可溶な成分であつても不溶な成分であつても同様に観察された。また、本発明者らは、前述のように(a)、(b)、(c)の3成分を含む系において、更に顔料、金属酸化物等の固定粒子を共存させると、これに(a)又は(b)成分の酸基又は塩基性基が化学結合、吸着等により固定されて(c)成分の溶媒和を介してイオン解離が固体粒子表面と溶媒との界面で起こり、その結果、固体粒子は一様に正又は負の極性に帯電すると共に、この静電効果と更に立体効果との相乗作用により、固体粒子は従来よりも安定に分散されることを見出した。更に、本発明者らは前記イオン量及び帯電量は(a)、(b)、(c)各成分の種類や量で制御できることを見出した。本発明は以上のような知見に基づくものである。

【0021】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。第(1)項の本発明の実施の形態においては、図1中(1)及び(2)は導電層で、少なくとも一方は光透過性である。導電層としてはAl、Ag、Ni、Cu等の金属やITO、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 等の透明導電体をスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法、塗布法等で薄膜状に形成したもの、あるいは導電剤を溶媒あるいは合成樹脂バインダに混合して塗布したものが用いられる。導電剤としてはポリメチルベンジルトリメチルクロライド、ポリアリルポリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性高分子電解質、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩等のアニオン性高分子電解質や電子伝導性の酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム微粉末等が用いられる。導電層は自体が自己保持機能を有する程度に厚い場合もある。図示しない自己保持機能を

有する基体上に導電層が設けられている場合もあり、いずれの場合も好適に使用できる。また、導電層(1)及び(2)は、異方導電性を示す層であってもよいし、厚さ方向に導電性部分が貫通したパターン状ないしマルチドット状のセグメントを有する層であってもよい。いずれにおいても導電層(1)及び(2)の一部に電源電極をコンタクトすれば導電層(1)、(2)の間に電界を生じさせることが可能となるので、白色ないし着色の粒子(3)は確実に移動できる。表示を行なうには導電層(1)、(2)間の電圧印加手段を用意すればよいので、簡便である。

【0022】白色ないし着色の粒子(3)は、(A)白色ないし着色の粒子が少なくとも表面に酸性基を有し、且つ炭化水素溶媒に可溶な樹脂が少なくとも塩基性基を有する、あるいは、(B)白色ないし着色の粒子が少なくとも表面に塩基性基を有し、且つ炭化水素溶媒に可溶な樹脂が少なくとも酸性基を有する、のいずれかである。このとき白色ないし着色の粒子表面の酸性基または塩基性基、および炭化水素溶媒に可溶な樹脂の塩基性基または酸性基との間で酸塩基解離が起こる。また、非イオン性の極性基を有する化合物が分散液中に存在することにより、溶媒和を介してイオン生成が白色ないし着色の粒子表面と溶媒との界面で起こり、その結果、白色ないし着色の粒子は一樣に正又は負の極性に帯電すると共にこの静電効果と更に立体効果との相乗作用により、固体粒子は従来よりも安定に分散される。

【0023】本発明に使用される白色ないし着色の粒子としては、例えば、シリカ、チタニア、アルミナ、などの金属酸化物、カーボンブラック、アニリンブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等の黒色の着色剤、フタロシアニンブルー、メチレンブルー、ビクトリアブルー、メチルバイオレット、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー等のシアンの着色剤、ローダミン6Gレーキ、ジメチルキナクリドン、ウォッチングレッド、ローズベンガル、ローダミンB、アリザリンレーキ等のマゼンタの着色剤、クロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンオレンジ、キノリンイエロー、タートラジン等のイエローの着色剤など、従来公知の染料単独あるいは混合したものを以下に示す酸性基を有するモノマー、あるいは塩基性基を有するモノマーを成分として有する炭化水素溶媒に不溶なバインダー樹脂で分散したものが挙げられる。

【0024】酸性基を有する炭化水素溶媒に不溶なバインダー樹脂(酸性基を有するモノマーを構成成分とする重合体又は共重合体)の例としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、桂皮酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、2-メタクリロキシエチルコハク酸、2-メタクリロキシエチルマレイン酸、2-メタクリロキシエチル

ヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロキシエチルトリメリット酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-クロロアミドホスホキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロキシエチルアシッドホスフェート、ヒドロキシスチレン等の酸性基を有するモノマーの少なくとも1種と、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ビニルラウレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン等の(メタ)アクリル酸のアルキルまたはアリールエステルの少なくとも1種とから得られる共重合体が挙げられる。これら組み合わせるモノマーの種類、重合時の配合比を好適に定めることにより、炭化水素溶媒に不溶なバインダー樹脂を作れば良い。

【0025】塩基性基を有する炭化水素溶媒に不溶なバインダー樹脂(塩基性基を有するモノマーを構成成分とする重合体又は共重合体)の例としてはN-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジ tert-ブチルアミノエチルアクリレート、N-フェニルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジフェニルアミノエチルメタクリレート、アミノスチレン、ジメチルアミノスチレン、N-メチルアミノエチルスチレン、ジメチルアミノエトキシスチレン、ジフェニルアミノエチルスチレン、N-フェニルアミノエチルスチレン、2-N-ビペリジルエチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン等の塩基性基を有するモノマーの少なくとも1種と、上記(メタ)アクリル酸のアルキルまたはアリールエステルの少なくとも1種とから得られる共重合体が挙げられる。これら組み合わせるモノマーの種類、重合時の配合比を好適に定めることにより、炭化水素溶媒に不溶なバインダー樹脂を作れば良い。

【0026】また、固体粒子としてカーボンブラックや金属酸化物のようにグラフト化等により化学結合可能な物質を用いた場合は、これらの物質に前記酸性基あるいは塩基性基を有するモノマーを反応させることにより、酸性基又は塩基性基を化学結合させてもよい。

【0027】着色剤の使用量は、バインダー樹脂100重量部に対して着色剤0.1重量部~300重量部 好

ましくは1重量部～100重量部である。

【0028】炭化水素溶媒(4)としては、公知の炭化水素溶媒を使用することができる。また、炭化水素溶媒に可溶で白色ないし着色の粒子とは異なる色の染料を分散液に添加することが好ましい。炭化水素溶媒に可溶な樹脂(5)としては、炭化水素溶媒よりも白色ないし着色の粒子表面との引力相互作用が強いものが好ましい。白色ないし着色の粒子に樹脂が吸着することにより、その立体効果によって白色ないし着色の粒子の分散安定性が増大する。

【0029】本発明で使用される上記炭化水素溶媒に可溶な樹脂の具体例は次の通りである。酸性基を有する炭化水素溶媒に可溶な樹脂(酸性基を有するモノマーを構成成分とする重合体又は共重合体)の例としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、桂皮酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、2-メタクリロキシエチルコハク酸、2-メタクリロキシエチルマレイン酸、2-メタクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロキシエチルトリメリット酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-クロロアミドホスホキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロキシエチルアシッドホスフェート、ヒドロキシスチレン等の酸性基を有するモノマーの少なくとも1種と、上記(メタ)アクリル酸のアルキルまたはアリールエステルの少なくとも1種とから得られる共重合体が挙げられる。これら組み合わせるモノマーの種類、重合時の配合比を好適に定めることにより、炭化水素溶媒に可溶な樹脂を作れば良い。

【0030】塩基性基を有する炭化水素溶媒に可溶な樹脂(塩基性基を有するモノマーを構成成分とする重合体又は共重合体)の例としては、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジ-tert-ブチルアミノエチルアクリレート、N-フェニルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジフェニルアミノエチルメタクリレート、アミノスチレン、ジメチルアミノスチレン、N-メチルアミノエチルスチレン、ジメチルアミノエトキシスチレン、ジフェニルアミノエチルスチレン、N-フェニルアミノエチルスチレン、2-N-ビペリジルエチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン等の塩基性基を有するモノマーの少なくとも1種と、上記(メタ)アクリル酸のアルキルまたはアリールエステルの少なくとも1種とから得られる共重合体が挙げられる。これら組み合わせるモノマーの種類、重合時の配合比を好適に定める

ことにより、炭化水素溶媒に可溶な樹脂を作れば良い。

【0031】非イオン性の極性基を有する化合物としては、炭化水素溶媒に可溶で誘電率が炭化水素溶媒よりも大きく、且つ自身はイオン解離しないものが好ましい。本発明で使用される非イオン性の極性基を有する化合物としては、エーテル類、エステル類、アルコール類、ケトン類、アミド類などが挙げられる。これらの化合物と炭化水素溶媒の混合比は、炭化水素溶媒100重量部にに対し0.1～10重量部程度である。

【0032】本発明の分散液を作るには、前記各成分を炭化水素溶媒中に混合分散すればよい。この場合、分散手段としてボールミル、サンドミル、アトライター等を用いてもよい。なお、混合順序は特に限定されるものではない。

【0033】第(2)項の本発明の実施形態においては、炭化水素溶媒に可溶な樹脂が非イオン性の極性基を有する。本発明で使用される上記炭化水素溶媒に可溶な樹脂の具体例は次の通りである。酸性基を有し、かつ非イオン性の極性基を有する樹脂(酸性基を有するモノマーおよび非イオン性の極性基を有するモノマーを構成成分とする共重合体)の例としては、少なくとも前記第

(1)項の本発明の実施の形態における前記酸性基を有するモノマーの具体例のうち少なくとも1種と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-プロピルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジブromoプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、イソブチル-2-シアノアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、エチル-2-シアノアクリレート、メタクリルアセトン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、トリフロロエチルメタクリレート、p-ニトロスチレン、ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジブチルメタクリルアミド等の極性モノマーとの共重合体が挙げられる。また、さらに前記第(1)項の実施の形態における前記(メタ)アクリル酸のアルキルまたはアリールエステルの少なくとも1種以上を成分として有する共重合体であっても良い。

【0034】塩基性基を有し、かつ非イオン性の極性基を有する樹脂(塩基性基を有するモノマーおよび非イオン性の極性基を有するモノマーを構成成分とする共重合体)の例としては、少なくとも前記第(1)項の本発明の実施の形態における前記塩基性基を有するモノマーの具体例のうち少なくとも1種と、前記極性モノマーとの共重合体が挙げられる。また、さらに前記第(1)項の本発明の実施の形態における前記(メタ)アクリル酸の

アルキルまたはアリアルエステルの少くとも1種以上を成分として有する共重合体であっても良い。

【0035】第(3)項の本発明の実施形態においては、白色ないし着色の粒子が表面に非イオン性の極性基を有する。本発明で使用される上記白色ないし着色の粒子の具体例としては、第(1)項の本発明の実施の形態における着色剤のバインダーとして、前記酸性基を有するモノマーおよび前記極性モノマーを成分として有する炭化水素溶媒に不溶な樹脂、あるいは前記塩基性基を有するモノマーと前記極性モノマーを成分として有する炭化水素溶媒に不溶な樹脂を使用したものが挙げられる。また、固体粒子として、カーボンブラックや金属酸化物のようにグラフト化等により化学結合可能な物質を用いた場合は、これらの物質に前記酸性基あるいは塩基性基を有するモノマーと極性モノマーを反応させることにより、酸性基又は塩基性基と極性基を化学結合させてもよい。

【0036】第(4)項の本発明の実施の形態においては、分散媒として使用される炭化水素溶媒が脂肪族炭化水素である。これらの炭化水素は揮発性等の点で実使用上安全性を確保できるものが多い。本発明で使用される脂肪族炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、リグロイン、ソルベントナフサ(市販品としてはエクソン社製アイソパーH、G、L、K、シエル石油社製シエルゾール等がある)等が挙げられる。

【0037】第(5)項の本発明の実施の形態においては、分散媒として使用される炭化水素溶媒が芳香族炭化水素である。これらの炭化水素溶媒は樹脂の可溶化能が一般的に高く、炭化水素溶媒に可溶な樹脂の選択性が増す。本発明で使用される芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、キシレン、アルキルベンゼン等が挙げられる。

【0038】第(6)項の本発明の実施形態においては、白色ないし着色の粒子の粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。粒径が小さいほど高解像度の画像表示媒体が得られるが、一方で粒子の凝集力が大きくなり分散安定性を得ることが困難となる。逆に、粒径が大きいと分散安定性は良くなるが、高解像度を実現することが困難となる。

【0039】第(7)項の本発明の実施形態においては、白色ないし着色の粒子は少なくとも着色顔料と樹脂とから成り、該着色顔料と該樹脂の重量比が樹脂100重量部に対して着色剤0.1重量部～300重量部である。着色成分である顔料の占める割合が多いと、画像として表示した際の画像濃度が高くなり、コントラストの良い画像表示媒体が得られる。反面、白色ないし着色の粒子表面の酸塩基解離によるイオン生成を司る樹脂成分が少なくなると、生成電荷量が少なくなり、応答速度を速くすることが困難となる。逆に、着色成分である顔料

の占める割合が少ないと応答速度は速くなるが、コントラストの良い画像表示が困難となる。

【0040】第(8)項の本発明の実施形態においては、分散液の含水量は $100\text{ppm}$ ～ $2000\text{ppm}$ である。炭化水素溶媒は元来大気中の水分を吸収し若干の水分を含むが、それに更に水を添加することにより分散液の含水量を制御することができる。含水量が少ないと生成イオン量が少なくなり、応答速度を速くすることが困難となる。逆に、含水量が多いと炭化水素溶媒と均一に混合することが不可能となってしまう。

【0041】第(9)項の本発明の実施の形態においては、表示媒体を構成する2枚の導電層電極間の間隙、即ち前記所望の間隙は $5\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 200\mu\text{m}$ である。 $5\mu\text{m}$ より狭い場合には、画像コントラストが充分ではなくなることがあり、 $300\mu\text{m}$ より広い場合には、印加電圧を過大にしなければならないことが多い。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で用いる部は、全て重量部である。

【0043】実施例1

(酸性基を有するバインダー樹脂の作製) 攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた反応容器にトルエン200部を採り、 $85^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この中にメタクリル酸メチル16部、メタクリル酸4部、アゾビスイソブチロニトリル0.1部よりなる溶液を1時間にわたって滴下した。この温度で4時間攪拌し、反応を終了した。反応終了後、溶媒を除去し、バインダー樹脂を得た。

【0044】(塩基性基を有する炭化水素溶媒に可溶な樹脂の作製) 上記反応容器に、アイソパーH200部を採り、 $85^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この中にラウリルメタクリレート19部、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート1部、アゾビスイソブチロニトリル0.1部よりなる溶液を1.5時間にわたって滴下した。ついで $90^{\circ}\text{C}$ に昇温し、この温度で4時間攪拌し、反応を終了した。均一で透明な樹脂溶液が得られた。

【0045】(分散液の調製) 上記樹脂溶液100部に酸化チタン2部と上記酸性基を有するバインダー樹脂10部、ステアリン酸ブチル0.5部、染料(マクロレックスブルーRR)0.1部を加え、ボールミルで分散して分散液を作った。

【0046】(表示セルの作製) 2枚のITO電極付基板間に $1\text{cm}^2$ の開口を設けた $100\mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルムを挟み空間を作る。その空間に上記分散液を封入した。

【0047】(表示動作) 上部ITO電極に $-100\text{V}$ を印加すると、分散粒子は速やかに下部電極に電着した。次に、上部電極に $+100\text{V}$ を印加すると、分散粒

子は上部電極に移動した。この極性の切り替え100回程度行なったが、安定して繰り返すことができた。また、電圧を取り去っても電着した状態を保持していた。

#### 【0048】実施例2

(塩基性基を有するバインダー樹脂の作製) 実施例1で用いた反応容器にアイソパーH500部を採り、80℃に加熱した。この中にラウリルメタクリレート10部、エチルメタクリレート80部、ジ-tert-ブチルアミノエチルアクリレート10部及びアゾビスイソブチロニトリル0.2部よりなる溶液を1時間にわたって滴下した。次いで、85℃に昇温し、この温度で4時間撹拌し、反応を終了した。反応終了後溶媒を除去し、バインダー樹脂を得た。

【0049】(酸性基と非イオン性の極性基を有する炭化水素溶媒に可溶な樹脂の作製) 上記反応容器にアイソパーH500部を採り、80℃に加熱した。この中に2-エチルヘキシルメタクリレート50部、メタクリル酸5部、ヒドロキシエチルメタクリレート5部、アゾビスイソブチロニトリル0.1部からなる溶液を1時間にわたって滴下した。次いで、85℃に昇温し、この温度で4時間撹拌し、反応を終了した。均一で透明な樹脂溶液が得られた。

【0050】(分散液の調製) 上記樹脂溶液100部にフタロシアニン7部と上記バインダー樹脂3部、染料(オイルブラック109)を加えボールミルで分散して本発明の非水溶媒系分散液を作った。

【0051】(表示セルの作製) 次に、2枚のITO電極付基板間に1cm<sup>2</sup>の開口を設けた100μm厚のポリエステルフィルムを挟み空間を作る。その空間に上記分散液を封入した。

【0052】(表示動作) 上部ITO電極に+100Vを印加すると、分散粒子は速やかに下部電極に電着した。次に、上部電極に-100Vを印加すると、分散粒子は上部電極に移動した。この極性の切り替えを100回程度行なったが、安定して繰り返すことができた。また、電圧を取り去っても電着した状態を保持していた。

#### 【0053】実施例3

(酸性基と非イオン性の極性基を有するバインダー樹脂の作製) 実施例1で用いた反応容器にトルエン400部を採り、90℃に加熱した。この中にブチルアクリレート50部、メチルメタクリレート70部、シクロヘキシルメタクリレート40部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート85部、2,3-ジブロモプロピルアクリレート50部、スチレンスルホン酸5部、ベンゾイルパーオキサイド3部よりなる溶液を5時間にわたって滴下した。次いで、95℃で2時間撹拌して反応を終了した。溶媒を除去し、バインダー樹脂を得た。

【0054】(塩基性基を有する炭化水素溶媒に可溶な樹脂の作製) 上記反応容器にアイソパーH500部を採り90℃に加熱する。この中にステアリルメタクリレー

ト80部、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート(分子量482)10部、ジメチルアミノエチルメタクリレート5部及びベンゾイルパーオキサイド5部よりなる溶液を1時間で滴下した後、同温度で3時間撹拌する。こうして均一透明な樹脂溶液が得られた。

【0055】(分散液の調製) 上記樹脂溶液100部及び銅フタロシアニンジスルホン酸ナトリウム7部とをよく混合撹拌し、さらに水800ppmを加えて本発明の非水溶媒系分散液を作った。この分散液の含水量をカルフィッシャー水分計で測定したところ、920ppmであった。

【0056】(表示セルの作製) 次に、2枚のITO電極付基板間に1cm<sup>2</sup>の開口を設けた100μm厚のポリエステルフィルムを挟み空間を作る。その空間に上記分散液を封入した。

【0057】(表示動作) 上部ITO電極に-100Vを印加すると、分散粒子は速やかに下部電極に電着した。次に、上部電極に+100Vを印加すると、分散粒子は上部電極に移動した。この極性の切り替えを100回程度行なったが、安定して繰り返すことができた。また、電圧を取り去っても電着した状態を保持していた。

#### 【0058】

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明の画像表示媒体によれば、白色ないし着色の粒子の分散安定性が増大するので、可逆表示が可能でメモリー性を有し、長期安定性の良い画像表示媒体を提供することができる。また、炭化水素溶媒に可溶な樹脂の酸性基あるいは塩基性基に起因して白色ないし着色の粒子表面が一様に正または負の極性に帯電するので、応答速度の速い画像表示媒体を提供することができる。また更に、炭化水素溶媒に可溶な樹脂の酸性基あるいは塩基性基と極性基との相互作用に起因して白色ないし着色の粒子表面は一様に正または負の極性に帯電するので、さらに応答速度の速い画像表示媒体を提供することができる。また更に、白色ないし着色の粒子が表面の酸性基あるいは塩基性基に起因して一様に正または負の極性に帯電するので、応答速度の速い画像表示媒体を提供することができる。また更に、白色ないし着色の粒子が表面の酸性基あるいは塩基性基と極性基との相互作用に起因して一様に正または負の極性に帯電するので、さらに応答速度の速い画像表示媒体を提供することができる。また更に、白色ないし着色の粒子の分散安定性が増大するので、可逆表示が可能でメモリー性を有し、長期安定性の良い画像表示媒体を提供することができる。また更に、白色ないし着色の粒子表面の酸性基または塩基性基、および炭化水素溶媒に可溶な樹脂の塩基性基または酸性基との間で酸塩基解離が起こるので、応答速度が速く、長期安定性の良い画像表示媒体を提供することができる。また更に、脂肪族炭化水素溶媒が実使用上安全性を確保できるものが多いので、外部環境の変動に対す

る許容性が増す。また更に、炭化水素溶媒に可溶な樹脂の選択性が増すので、白色ないし着色の粒子の分散安定性や応答速度の制御が容易になる。また更に、小さい粒径においても白色ないし着色の粒子の分散安定性が良いので、さらに解像度が高く長期安定性の良い画像表示媒体を提供することができる。また更に、白色ないし着色の粒子における顔料濃度が高く分散安定性も良いので、画像濃度が高く長期安定性の良い画像表示媒体を提供することができる。また更に、水が溶媒成分として働き電荷発生量が大きくなるので、さらに応答速度の速い画像表示媒体を提供することができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像表示媒体の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の画像表示媒体の表示動作の機構を原理

的に示す模式図である。

【図3】従来の表示装置を模式的に示す断面図である。

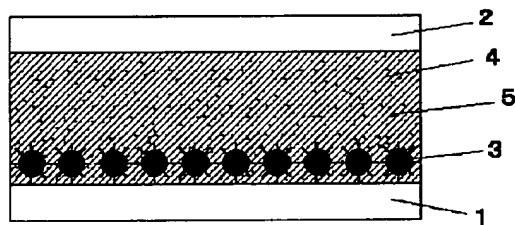
【図4】本発明における表示媒体そのものであるデジタルペーパーの模式図である。

【図5】本発明においてポケットPCのような表示媒体が実装された装置図である。

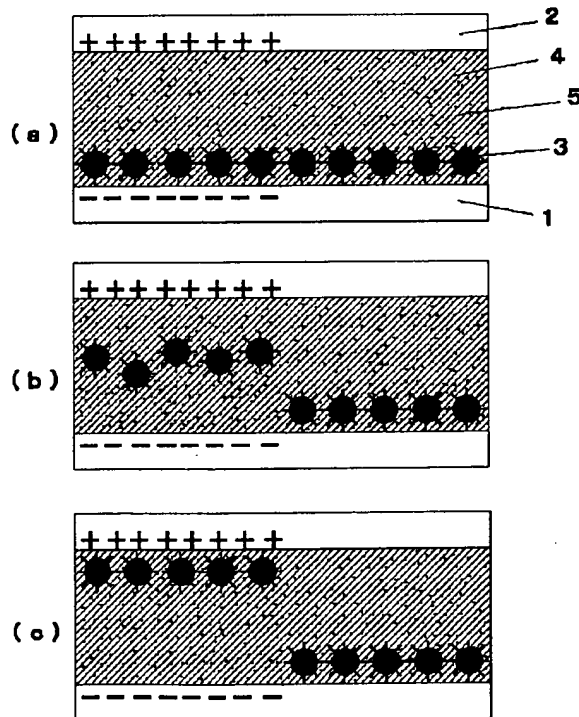
【符号の説明】

- 1 導電層
- 2 導電層
- 3 白色ないし着色の粒子
- 4 炭化水素溶媒
- 5 炭化水素溶媒に可溶な樹脂
- 6 透明基板
- 7 透明電極
- 8 分散液
- 9 有孔スペーサ

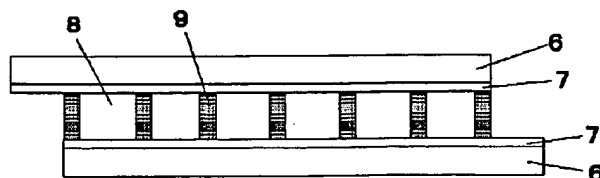
【図1】



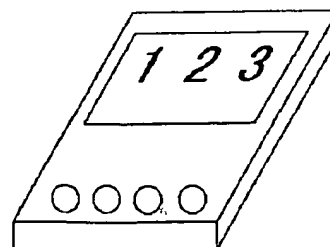
【図2】



【図3】



【図5】



(10) 第2002-62545 (P2002-6` (A)

【図4】

